



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 20 661 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**G 03 F 7/039**  
G 03 F 7/26

⑲ Aktenzeichen: 101 20 661.5  
⑳ Anmeldetag: 27. 4. 2001  
㉔ Offenlegungstag: 21. 11. 2002

**DE 101 20 661 A 1**

⑦① Anmelder:  
Infineon Technologies AG, 81669 München, DE  
  
⑦② Vertreter:  
Zimmermann & Partner, 80331 München

⑦③ Erfinder:  
Sebald, Michael, 91085 Weisendorf, DE; Richter,  
Ernst, 91058 Erlangen, DE; Kühn, Eberhard, 91334  
Hemhofen, DE; Falk, Gertrud, 91058 Erlangen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Photolackzusammensetzung und Verfahren zur Strukturierung einer Photolackschicht

⑤⑦ Die Erfindung beschreibt eine Photolackzusammensetzung, mittels derer ein einheitlicher Volumenzuwachs in einer chemischen Aufweitungsreaktion auf einer chemisch aufweitbaren Photomaske erreicht werden kann. Die Photolackzusammensetzung umfasst ein filmbildendes Polymer mit Molekülgruppen, die durch sauer katalysierte Abspaltungsreaktionen in alkalilösliche Gruppen überführt werden können, und reaktiven Molekülgruppen, die mit einer Aufweitungskomponente unter Ausbildung einer chemischen Bindung reagieren können. Weiterhin umfasst die Photolackzusammensetzung einen Photosäuregenerator, bei der Belichtung mit Strahlung aus einem geeigneten Wellenlängenbereich eine Säure freisetzt, und einen Thermosäuregenerator, der unter Zufuhr ausreichender thermischer Energie eine Säure freisetzt.

Darüber hinaus umfasst die Erfindung ein Verfahren zum Strukturieren einer Photolackschicht.

**DE 101 20 661 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft eine Photolackzusammensetzung sowie ein Verfahren zum Strukturieren einer Photolackschicht.

[0002] In der Halbleitertechnologie spielen photolithographische Verfahren zur Erzeugung integrierter Schaltungen auf einem Halbleitersubstrat eine zentrale Rolle. In diesen Verfahren werden typischerweise Photolackschichten auf die Oberfläche eines zu strukturierenden Substrats aufgebracht und anschließend durch Belichtung mit Strahlung aus einem geeigneten Wellenlängenbereich strukturbelichtet. Die Strukturbelichtung erfolgt dabei mittels einer Lithographiemaske, durch welche die Struktur, die in das Substrat übertragen werden soll, vorgegeben wird. Die belichteten Bereiche der Photolackschicht werden durch die Belichtung chemisch modifiziert und so ihre Polarität verändert. Dadurch weisen die belichteten und unbelichteten Bereiche des Photolacks gegenüber einem entsprechenden Entwickler unterschiedliche Löslichkeiten auf. Dies wird in dem anschließenden Entwicklungsschritt zur selektiven Entfernung der belichteten oder unbelichteten Bereiche ausgenutzt. Die auf dem Substrat verbleibenden Bereiche der Photolackschicht dienen in dem folgenden Strukturierungsschritt als Maske, welche die darunterliegende Substratschicht vor einem Materialabtrag oder einer Materialveränderung schützt. Ein solcher Strukturierungsschritt kann z. B. eine Plasmaätzung, eine nasschemische Ätzung oder eine Ionenimplantation sein.

[0003] Die zur Strukturierung von Halbleiterbauelementen eingesetzten Photolacke müssen einer Vielzahl von Anforderungen gerecht werden. Zum einen müssen sie die Übertragung zunehmend kleiner werdender Strukturen in die zu strukturierende Schicht ermöglichen. Zum anderen müssen die Photolackschichten eine ausreichende Kantenbedeckung der bereits in vorherigen Prozessschritten auf dem Substrat erzeugten Strukturen gewährleisten. Während die genaue Übertragung möglichst kleiner Strukturen in der Regel die Verwendung möglichst dünner Photolackschichten erfordert, wird eine ausreichende Kantenbedeckung in der Regel durch relativ dicke Photolackschichten erreicht. Um diesen gegensätzlichen Erfordernissen gerecht zu werden, kommen häufig Zwei- oder Mehrlagentechniken zum Einsatz. Dabei wird beispielsweise ein zweilagiger Photolack verwendet, bei dem auf einer unteren, relativ dicken, planarisierenden Photolackschicht (Bottomresist) eine zweite, relativ dünne Photolackschicht (Topresist) aufgebracht wird. Die nach herkömmlichen Verfahren in dem Topresist erzeugte Struktur wird schließlich in einem anisotropen Ätzverfahren, z. B. durch ein Sauerstoff/RIE-Plasmaverfahren, in den Bottomresist übertragen, wobei die entwickelte Topresiststruktur als Maske dient. Durch die Zweilagentechnik können die Dimensionen der noch abbildbaren Strukturen deutlich verringert werden, d. h. die Auflösung deutlich verbessert werden.

[0004] Als Photolacke, bzw. Photoresists, haben sich sowohl bei den nass entwickelbaren Einlagenresists als auch bei den ganz oder teilweise trocken entwickelbaren Zweilagengensistensystemen chemisch verstärkte Resists (chemical amplification resists; CAR) besonders bewährt. Bei diesen Photolacken kommen Photosäuregeneratoren als photosensitive Verbindungen zum Einsatz. Eine Übersicht zu diesem Thema gibt H. Ito in Solid State Technology, Juli 1996 S. 164 ff. In einer ausgewählten Gruppe dieser Systeme wird die Löslichkeitsmodifikation durch das Prinzip der säurekatalysierten Spaltung erreicht. Dieses Prinzip kann sowohl in positiv als auch in negativ arbeitenden Resists zur Anwendung kommen. Im Falle eines Positivresists wird aus einer

unpolaren chemischen Gruppe, beispielsweise einer Carbonsäure-tert.-butylestergruppe, in Gegenwart einer photolytisch erzeugten Säure in einem Heizschritt eine polare Molekülgruppe, beispielsweise eine Carbonsäure, gebildet.

5 Weitere Beispiele für unpolare "blockierte" Gruppen, die durch säurekatalysierte Reaktionen in korrespondierende polare Gruppen umgewandelt werden können, sind die tert.-Butoxycarbonyloxy- (t-BOC) oder Acetalgruppen. Durch die Umwandlung der unpolaren Gruppe in die korrespondierende polare Gruppe erfährt der Resist in den zuvor bestrahlten Bereichen eine Polaritätsänderung und wird so gegenüber einem polaren, wässrig-alkalischen Entwickler löslich. Dadurch können die belichteten Bereiche des Photoresists selektiv durch den Entwickler entfernt werden.

15 [0005] Die Auflösung, d. h. die kleinste noch abbildbare Struktur (critical dimension; CD), die bei der photolithographischen Erzeugung von Resiststrukturen noch erreicht werden kann, ist bestimmt durch die photolithographischen Eigenschaften des Photolackmaterials, die Wellenlänge der zur Belichtung verwendeten Strahlung und der numerischen Apertur der Abbildungsoptik. Diese Abhängigkeit erlaubt eine Verbesserung der Auflösung im wesentlichen nur noch durch die Vergrößerung der numerischen Apertur oder die Reduzierung der Wellenlänge der zur Belichtung verwendeten Strahlung. Die Verwendung besonders kurzwelliger Strahlung erfordert allerdings die Entwicklung spezieller Photolacke, die geeignete Absorptionseigenschaften mit den anderen geforderten Eigenschaften, wie z. B. Ätzresistenz und ausreichende Entwickelbarkeit, verbinden. Dadurch wird die Anzahl geeigneter Photolacke stark begrenzt.

30 [0006] Ein völlig anderer Ansatz, durch den eine verbesserte Auflösung unabhängig von der Wellenlänge der zur Belichtung verwendeten Strahlung erreicht werden kann, ist das sogenannte Zweilagigen-CARL-Verfahren, wie es z. B. in der europäischen Patentschrift EP 395 917 beschrieben ist. In diesem Verfahren wird die entwickelte Topresiststruktur eines zweilagigen Photoresists vor der Ätzung des Bottomresists durch einen zusätzlichen chemischen Aufweitungsschritt verändert. Dabei wird die entwickelte Topresiststruktur einem Aufweitungsagens ausgesetzt, das eine Aufweitungskomponente enthält. Die Aufweitungskomponente geht mit den funktionellen Gruppen des Photolacks eine chemische Verknüpfung ein, wodurch ein volumenvergrößernder Einbau der Aufweitungskomponente in den Topresist erfolgt. Durch diesen Einbau wird eine definierte Verbreiterung der Topresiststruktur durch lateralen Schichtdickenzuwachs sowie eine definierte Erhöhung durch vertikalen Schichtdickenzuwachs erreicht. Der laterale und vertikale Schichtdickenzuwachs können dabei verschieden stark ausfallen.

40 [0007] Ein Problem bei diesem Verfahren besteht allerdings darin, innerhalb allen Bereichen der Topresiststruktur einen konstanten Schichtdickenzuwachs zu erreichen. Häufig ist der vertikale Schichtdickenzuwachs auf den Oberflächenbereichen der Photoresiststruktur einheitlich, wohingegen auf den Flankenbereichen der Photoresiststruktur ein ungleichmäßiger lateraler Schichtdickenzuwachs zu beobachten ist.

55 [0008] Dieses Problem hängt mit der Strahlungsabsorption durch das Photoresistmaterial während der Strukturbelichtung zusammen. Bei der chemischen Aufweitung von chemisch verstärkten Photolacken nimmt die Schichtdickenzuwachsrate mit zunehmender Strahlungsdosis der Strukturbelichtung zu. Dies kann dadurch erklärt werden, dass mit zunehmenden Belichtungsdosen durch den Photosäuregenerator vermehrt polare Gruppen in dem Photolack erzeugt werden, welche die Schichtdickenzuwachsrate beeinflussen. Da es sich bei den funktionellen Gruppen, die

mit der Aufweitungskomponente reagieren können, meist ebenfalls um polare, hydrophile Gruppen handelt, basiert der Zuwachsprozess in der Regel auf einem Gleichgewicht zwischen der Entwickelbarkeit und der Aufweitharkeit des belichteten Photolacks. Dieses Gleichgewicht kann gezielt durch den polaren Charakter des Basispolymers im Photolack beeinflusst werden. Das Aufweitungsagens kann somit ebenfalls als Entwickler dienen.

[0009] Bei der strukturierenden Belichtung und der anschließenden Entwicklung eines Photolackfilms werden definierte Resistprofile erzeugt. Je nach Ausrichtung der Oberfläche der einzelnen Bereiche des Resistprofils kann zwischen den Profilerkanten, deren Oberfläche im wesentlichen parallel zu der unter der Photoresist liegenden Oberfläche verläuft, und den Profilflanken, deren Oberfläche im wesentlichen senkrecht zu der unter dem Photoresist liegenden Oberfläche verläuft, unterschieden werden. Die Belichtungsdosis innerhalb des Topresistfilms nimmt aufgrund der Intensitätsverluste durch die Strahlungsabsorption mit zunehmender Schichtdicke kontinuierlich ab. Folglich nimmt in chemisch verstärkten Photolacken die Anzahl der polaren, hydrophilen Gruppen, die durch die photolytisch erzeugte Säure freigesetzt werden, innerhalb der Schicht in gleicher Weise ab. Dies hat zur Folge, dass die Profilflanken mit zunehmender Tiefe eine veränderte Polarität und damit veränderten hydrophilen Charakter aufweisen. Dieser Polaritätsgradient innerhalb der Profilflankenbereiche führt zu einem veränderten lateralen Schichtdickenzuwachs mit zunehmender Profiltiefe. Dies hat entscheidenden Einfluss auf das mit dem Aufweitungsschritt erzeugte Seitenwandprofil. Ein einheitlicher Schichtdickenzuwachs auf den Profilflanken ist für die Qualität der Photolackmaske und somit für die Auflösung eines Strukturierungsschrittes, wie z. B. einer Substratätzung, von entscheidender Bedeutung. Bevorzugt für nachfolgende Prozessschritte sind Masken mit nahezu senkrechten Profilflanken, die eine möglichst anisotrope Strukturierung des Topresists ermöglichen. Dieses Erfordernis ist aufgrund der zunehmenden Integrationsdichte von Halbleiterbauelementen von besonderer Bedeutung.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Photolackzusammensetzung bereitzustellen, durch welche die oben beschriebenen Nachteile verringert bzw. ganz vermieden werden. Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Photolackzusammensetzung bereitzustellen, die nach dem Prinzip der chemischen Aufweitung arbeiten kann und dabei ein verbessertes Auflösungsvermögen ermöglicht, sowie ein Verfahren zur Strukturierung einer Photolackschicht bereitzustellen, in dem die erfindungsgemäße Photolackzusammensetzung zum Einsatz kommt und ebenfalls ein verbessertes Auflösungsvermögen erreicht wird.

[0011] Diese Aufgabe wird von der Photolackzusammensetzung gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 1 und dem Verfahren gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 12 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen, Ausgestaltungen und Aspekte der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen und der Beschreibung.

[0012] Erfindungsgemäß wird eine Photolackzusammensetzung bereitgestellt, die ein filmbildendes Polymer mit Molekülgruppen, die durch sauer katalysierte Abspaltungsreaktionen in alkalilösliche Gruppen überführt werden können, und reaktiven Molekülgruppen, die mit einer Aufweitungskomponente unter Ausbildung einer chemischen Bindung reagieren können, umfasst. Weiterhin umfasst die Photolackzusammensetzung einen Photosäuregenerator, der bei Belichtung mit Strahlung aus einem geeigneten Wellenlängenbereich eine Säure freisetzt, sowie einen Thermosäure-

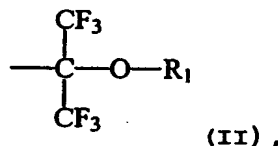
generator, der unter Zufuhr ausreichender thermischer Energie eine Säure freisetzt.

[0013] Der Begriff "alkalilösliche Gruppen" umfasst im Rahmen dieser Erfindung alle Gruppen, welche die Löslichkeit des filmbildenden Polymers in alkalischen Lösungen erhöhen. Unter diesen Begriff fallen somit insbesondere polare, funktionelle Gruppen, wie z. B. Carboxyl-, Hydroxyl- und Carboxamidgruppen, oder Gruppen, die diese funktionellen Gruppen aufweisen. Weiterhin sind unter diesem Begriff solche Gruppen zu verstehen, die nicht nur zu einer erhöhten Alkalilöslichkeit des Polymers beitragen, sondern auch solche, die zusätzlich noch die Transparenz des Polymers – und damit der Photolackschicht – für Licht mit sehr kurzen Wellenlängen erhöhen. Dies kann dadurch erreicht werden, dass diese Gruppen teilweise oder ganz fluoriert sind. Eine geeignete Gruppe ist z. B. die 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-hydroxyisopropylgruppe, durch die die Transparenz des Polymers bei einer Wellenlänge von 157 nm erhöht wird.

[0014] Unter Molekülgruppen, die durch sauer katalysierte Abspaltungsreaktionen in alkalilöslichen Gruppen überführt werden können, sind säurelabile Gruppen zu verstehen, die eine nur geringe Alkalilöslichkeit besitzen und durch die Einwirkung von Säuren, gegebenenfalls bei gleichzeitiger Temperaturbehandlung, ein Molekülfragment abspalten, wobei die alkalilöslichen Gruppen am oder in dem Polymer freigesetzt werden. Unter diesen Begriff fallen somit säurelabile Schutzgruppen wie sie regelmäßig bei Positivresists zum Einsatz kommen. Dabei können alle gängigen säurelabilen Schutzgruppen zum Einsatz kommen, wie z. B. Estergruppen, Ethergruppen, cyclische oder acyclische Acetalgruppen, cyclische oder acyclische Ketalgruppen, Silylether oder auch Cyanhydrine. Beispiele geeigneter Schutzgruppen sind z. B. in den US-Patentschriften 5,932,391 oder 6,114,086 aufgeführt. In diesem Sinn ist auch der Begriff "durch die photolytisch erzeugte Säure katalysierte Abspaltungsreaktion" zu verstehen, d. h. daß die Abspaltungsreaktion unter Einwirkung der photolytisch freigesetzten Säure erfolgt.

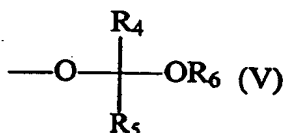
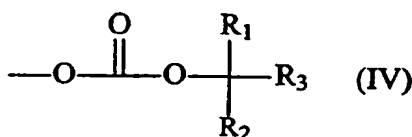
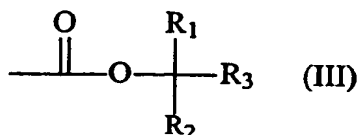
[0015] Besonders bevorzugte säurelabile Molekülgruppen in der vorliegenden Erfindung sind Ethergruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend tert.-Alkylether, insbesondere tert.-Butylether, Tetrahydrofuranylether und/oder Tetrahydropyranylether. Ebenfalls bevorzugt ist die Verwendung von Carboxylsäureestern ausgewählt aus der Gruppe umfassend tert.-Alkylester, insbesondere tert.-Butylester, Tetrahydrofuranylester, Tetrahydropyranylester, Alkylcyclohexylester und/oder Adamantylester. Ebenfalls bevorzugte säurelabile Molekülgruppen sind cyclische oder acyclische Ketale, cyclische oder acyclische Acetale oder Butoxycarbonyloxy-Gruppen.

[0016] Besonders bevorzugt sind säurelabile Molekülgruppen der allgemeinen Struktur gemäß Formel II



wobei  $R_1$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus tert.-Alkyl-, insbesondere tert.-Butyl-, Tetrahydrofuranyl-, Tetrahydropyranyl-, tert.-Butoxycarbonyloxy- oder Acetalgruppen. Diese säurelabilen Molekülgruppen bieten den Vorteil, dass die am Polymer verbleibenden alkalilöslichen Gruppen zumindest teilweise fluoriert sind, wodurch die Absorption des filmbildenden Polymers im kurzwelligen Bereich reduziert wird.

[0017] Ebenfalls bevorzugte säurelabile Molekülgruppen sind Gruppen der allgemeinen Struktur gemäß Formel III, IV oder V



wobei  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ , und  $\text{R}_3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl und vorzugsweise  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  Methyl sind und  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl, mit der Bedingung, dass nur  $\text{R}_4$  oder  $\text{R}_5$  Wasserstoff sein kann und  $\text{R}_6$  nicht Wasserstoff ist.

[0018] Unter reaktiven Molekülgruppen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Gruppen zu verstehen, die mit Aufweitungskomponenten, wie sie regelmäßig in chemischen Aufweitungsreaktionen zum Einsatz kommen, unter Ausbildung einer chemischen Bindung reagieren können. Die chemische Bindung zwischen der Aufweitungskomponente und der reaktiven Molekülgruppe kann dabei sowohl kovalenter als auch ionischer Natur sein. Die Art der gebildeten Bindung hängt von der jeweiligen Kombination aus reaktiver Molekülgruppe und Aufweitungskomponente zusammen. Unter Aufweitungskomponenten sind hier die später im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens beschriebenen Verbindungen zu verstehen.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die reaktiven Molekülgruppen, die mit einer Aufweitungskomponente reagieren können, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Anhydrid-, Succinanhydrid-, Epoxid-, Polyurethan-, Polymethacrylat-, Polyester-, Polyether-, Amid-Phenol- und Thioestergruppen. Besonders bevorzugte Molekülgruppen sind dabei Anhydrid- und Succinanhydridgruppen. Diese reagieren besonders gut zu den korrespondierenden Säureamiden und sind somit besonders geeignet zur Umsetzung mit Aufweitungsreagenzien, die reaktive Aminogruppen aufweisen.

[0020] Für die vorliegende Erfindung ist die Natur der Hauptkette des filmbildenden Polymers von untergeordneter Bedeutung. In Frage kommen somit alle regelmäßig in Photolacken zum Einsatz kommenden Polymertypen. Geeignet sind z. B. Polymere mit reinen Kohlenstoffhauptketten, die z. B. durch Polymerisation von ungesättigten Monomeren wie Styrolen, Acrylaten oder Methacrylaten erhalten werden können. Ebenfalls geeignet sind Polymere mit Heteroatomen in den Hauptketten, wie z. B. Polysiloxane, Polyether oder Polycyclus. Bei der Auswahl des verwendeten Polymers ist seine Transparenz in dem eingestrahnten Wellenlängenbereich zu berücksichtigen. Die Hauptkette kann dabei zur Verbesserung der Transparenz bei niedrigen Wellenlängen

teilweise oder ganz aus fluorierten Bausteinen aufgebaut sein.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Photolackzusammensetzung weist das filmbildende Polymer im Wellenlängenbereich zwischen 150 bis 450 nm eine angepasste Absorption auf. Dies steigert die Effektivität eines in diesem Wellenlängenbereich photochemisch aktivierbaren Photosäuregenerators.

[0022] Als Photosäuregeneratoren können im Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell alle Verbindungen eingesetzt werden, die bei Bestrahlung eine Säure freisetzen können. In einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung setzt der Photosäuregenerator durch Belichtung mit Strahlung aus dem Wellenlängenbereich zwischen 150 bis 450 nm eine Säure frei. Dies ermöglicht es besonders feine Strukturen in einem Photoresist, der die erfindungsgemäße Photolackzusammensetzung umfasst, zu erzeugen.

[0023] In einer weiteren besonders vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Photosäuregenerator ausgewählt aus der Gruppe umfassend Oniumverbindungen, insbesondere Diphenyliodoniumtriflat und Trisulfoniumnonasulfat, Nitrobenzylester, insbesondere 4-Nitrobenzyl-9,10-dimethoxyanthracen-2-sulfonat, Sulfone, insbesondere Phenylacetylphenylsulfon, Phosphate, insbesondere Triarylphosphate, N-Hydroxyimidsulfonate, insbesondere N-Hydroxyphthalimidmethansulfonat und/oder Diazonaphthochinone, insbesondere 1-Oxo-2-Diazonaphthochinon-5-Arylsulfonat. Weitere geeignete Photosäuregeneratoren sind in der deutschen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 198 20 477.9 veröffentlicht.

[0024] Unter dem Begriff "Thermosäuregenerator" sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen zu verstehen, die bei der Zufuhr von ausreichender thermischer Energie eine Säure freisetzen. Solche Verbindungen sind dem Fachmann bekannt. Der jeweils eingesetzte Thermosäuregenerator sollte dabei so gewählt werden, dass seine Zersetzungstemperatur, d. h. die Temperatur ab der aus ihm die Säure freigesetzt wird, über der Temperatur liegt, bei der in einem photolithographischen Verfahren die photolytisch aus dem Photosäuregenerator freigesetzte Säure mit den säurelabilen Molekülgruppen des filmbildenden Polymers reagiert.

[0025] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der Thermosäuregenerator thermolytisch bei Temperaturen von 60 bis 200°C gespalten werden. Besonders bevorzugt sind dabei Thermosäuregeneratoren ausgewählt aus der Gruppe der Thiolaniumsalze, insbesondere Benzylthiolaniumhexafluorpropansulfat, oder der Nitrobenzylester, insbesondere 2-Nitrobenzyltosylat.

[0026] Durch den Thermosäuregenerator in der erfindungsgemäßen Photolackzusammensetzung wird es in einem photolithographischen Verfahren möglich, die Polarität einer entwickelten Photoresistmaske nachträglich, d. h. nach der Strukturbelichtung, dem Heizschritt zur Freisetzung der alkalilöslichen Gruppen und der Entwicklung, zu modifizieren. Dies ist von besonderer Bedeutung für photolithographische Verfahren, in denen die entwickelte Photoresistmaske chemisch aufgeweitet werden soll. Ohne daran gebunden sein zu wollen, wird dieser Effekt wie im Folgenden beschrieben begründet. Durch den Thermosäuregenerator kann in einem der chemischen Aufweitungsreaktion vorgelagerten Heizschritt erneut Säure in der Photoresistschicht freigesetzt werden, die dann ebenfalls mit den säurelabilen Schutzgruppen des filmbildenden Polymers reagieren kann. Dadurch wird die Polarität des Polymers weiter erhöht. Da die so freigesetzte Säure innerhalb des Photoresists gleichmäßig verteilt ist, tritt dieser Polaritätsanstieg in allen Berei-

chen des Photoresists gleichmäßig auf. Dadurch kann in allen Bereichen des entwickelten Photoresists eine Polarität erreicht werden, bei der das bei der chemischen Aufweitrungsreaktion bestehende Gleichgewicht zwischen Entwicklung und Aufweitung gegenüber Polaritätsschwankungen in der Größenordnung, wie sie aufgrund der Strahlungsabsorption bei der Strukturbelichtung in dem Photoresist beobachtet werden, unempfindlich wird. Somit kann innerhalb allen Bereichen der entwickelten Photoresistmaske eine einheitliche Schichtzuwachsrate erreicht werden. Der Einfluss des Polaritätsgradienten innerhalb der Profilflankenbereiche wird unterdrückt, so dass auch innerhalb dieser Bereiche eine im wesentlichen einheitliche Schichtzuwachsrate zu beobachten ist. Dadurch wird die Qualität der nach der chemischen Aufweitrungsreaktion erhaltenden Maske verbessert und die Größe der kleinsten noch auflösbaren Struktur (CD) in dem photolithographischen Strukturierungsverfahren weiter herabgesetzt.

[0027] Die erfindungsgemäße Photolackzusammensetzung kann weiterhin ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch umfassen. Dieses Lösungsmittel ermöglicht die Aufbringung der Photolackzusammensetzung auf einem Substrat mittels flüssigkeitsgestützter Verfahren. Ein solches Verfahren ist z. B. das Aufschleudern einer Photolackschicht. Als Lösungsmittel können alle gängigen Photolacklösungsmittel oder deren Gemische verwendet werden, die in der Lage sind, die Photolackkomponenten in einer klaren, partikelfreien und lagerstabilen Lösung aufzunehmen und bei der Beschichtung des Substrats eine gute Schichtqualität zu gewährleisten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Photolackzusammensetzung ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Methoxy-2-propylacetat, Cyclopentanon, Cyclohexanon,  $\gamma$ -Butyrolacton, Ethylacetat oder Mischungen mindestens zweier dieser Lösungsmittel. Bevorzugt sind insbesondere Photolackzusammensetzungen, die 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, filmbildendes Polymer, 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, Photosäuregenerator, 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, Thermosäuregenerator und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 88 bis 96 Gew.-%, Lösungsmittel umfassen.

[0028] Als weitere Komponenten kann die Photolackschicht Additive enthalten, mit denen regelmäßig in Photolackschichten, bzw. deren Lösungen, eine Verbesserung der Lagerstabilität, des Standzeitverhaltens, der Filmbildung, der Auflösung, der Strahlungsempfindlichkeit oder anderer produkt- oder prozessverbessernder Eigenschaften erreicht werden kann. Die oben genannten Angaben zu der Zusammensetzung der Photolackschicht beziehen sich unter Berücksichtigung aller jeweils im Photolack enthaltenen Komponenten auf eine Summe von 100 Gewichtsprozent.

[0029] Die vorliegende Erfindung umfasst weiterhin ein Verfahren zur Strukturierung einer Photolackschicht mit den folgenden Schritten: Ein Substrat wird bereitgestellt, auf dem zumindest in Teilbereichen eine Photolackschicht aus einer erfindungsgemäßen Photolackzusammensetzung aufgebracht ist. Die Photolackschicht wird in Teilbereichen mit Licht aus dem geeigneten Wellenlängenbereich bestrahlt. Die Photolackschicht wird auf eine erste Temperatur  $T_1$  erhitzt, bei der die durch die photolytisch erzeugte Säure katalysierte Abspaltungsreaktion erfolgt. Die Photolackschicht wird entwickelt. Die Photolackschicht wird auf eine zweite Temperatur  $T_2$ , die über der ersten Temperatur  $T_1$  liegt, erhitzt, wodurch der Thermosäuregenerator die Säure freisetzt. Die Photolackschicht wird mit einem Aufweitungsmittel, das eine Aufweitungskomponente umfasst, in Kontakt gebracht.

[0030] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Photolackschicht direkt auf einer zu strukturierenden Schicht des Substrats aufgebracht werden oder einen Teil eines zwei- oder mehrlagigen Photoresists bilden. Die Photolackschicht kann dabei durch jedes geeignete Verfahren zur Aufbringung von Photolackschichten auf das Substrat aufgebracht werden. Beispielsweise kann die Photolackschicht aufgeschleudert werden.

[0031] Die Strukturbelichtung der Photolackschicht erfolgt in der Regel mittels einer Lithographiemaske. Dabei ist die Belichtung mit Strahlung aus dem Wellenlängenbereich zwischen 150 und 450 nm bevorzugt.

[0032] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die erste Temperatur  $T_1$  und die zweite Temperatur  $T_2$  jeweils ausgewählt aus dem Temperaturintervall von 80 bis 250°C. Wichtig ist, dass die erste Temperatur  $T_1$  in dem Heizschritt so gewählt ist, dass bei ihr die säurekatalysierte Abspaltung der Schutzgruppen von den alkalilöslichen Gruppen einsetzt oder vervollständigt wird, der Thermosäuregenerator aber unzersetzt bleibt. Mit der Abspaltung der säurelabilen Schutzgruppen wird die Photolackschicht in den belichteten Bereichen gegenüber dem Entwickler löslich.

[0033] Als Entwickler kann dabei jede geeignete Entwicklerlösung verwendet werden, die selektiv die belichteten Bereiche des Photolacks lösen kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird als Entwickler eine Lösung von 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid in Wasser verwendet.

[0034] Nach der Entwicklung wird in einem weiteren Heizschritt die Photolackschicht auf die zweite Temperatur  $T_2$  erhitzt. Dadurch wird zum einen die Photolackschicht getrocknet, zum anderen wird der Thermosäuregenerator zersetzt, wobei er die Säure freisetzt. Diese Säure reagiert ebenfalls mit säurelabilen Schutzgruppen des filmbildenden Polymers, wodurch es zu einer im wesentlichen einheitlichen Polaritätserhöhung im gesamten Bereich der entwickelten Photolackschicht kommt.

[0035] Anschließend wird die polaritätsmodifizierte Photolackschicht der chemischen Aufweitrungsreaktion unterzogen. In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Aufweitungsmittel über die Gasphase mit der Photolackschicht in Kontakt gebracht. Beispiele für solche Aufweitrungsreaktionen sind die dem Fachmann bekannten "trockenen Silylierungsreaktionen".

[0036] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Photolackschicht mit einer das Aufweitungsmittel umfassenden Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Dabei kann die Flüssigkeit das Aufweitungsmittel oder die Aufweitungskomponente selbst sein oder eine Lösung oder Emulsion des Aufweitungsmittels oder der Aufweitungskomponente in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Wasser oder wässriger Alkohol. Das in Kontakt bringen kann bei dieser Reaktionsführung in einem Sprüh-, Puddle-, oder Tauchentwickler durchgeführt werden. Beispiele solcher Reaktionen sind dem Fachmann als sogenannte "nasse Silylierungsreaktionen" bekannt.

[0037] Als Aufweitungskomponente kann jede Verbindung verwendet werden, die mit den reaktiven Molekülgruppen des filmbildenden Polymers unter Ausbildung einer chemischen Bindung reagieren kann und das so zu einem Schichtdickenzuwachs der Photolackschicht führt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens weist die Aufweitungskomponente aliphatische primäre oder sekundäre Aminogruppen auf. Besonders bevorzugt sind aromatenhaltige Diamine, insbesondere 1,3-Diaminomethylbenzol und 1,3-Diaminobenzol, oder kettenförmige Dimethylsiloxane mit endständigen Aminopropylein-

heiten und 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20 Siliziumatomen pro Molekül. Diese Aufweitungskomponenten werden vorzugsweise flüssigkeitsgetragen, d. h. im Rahmen einer "nassen Silylierungsreaktion", mit der Photoresistschicht in Kontakt gebracht. Wird 1,3-Diaminomethylbenzol verwendet, so kommt diese vorzugsweise in Form einer 1%-Lösung in Hexanol zum Einsatz.

[0038] In einer weiteren vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Aufweitungskomponente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexamethyldisilazan, Hexamethylcyclotrisilazan, Trimethylsilylethylisocyanat, und/oder Dimethylsilyldimethylamin. Diese Aufweitungskomponenten werden vorzugsweise im Rahmen einer "trockenen Silylierungsreaktion" über die Gasphase mit der Photolackschicht in Kontakt gebracht. Das Gas kann dabei allein aus der Aufweitungskomponente bestehen oder weitere Komponenten, wie z. B. chemisch inerte Trägergase, insbesondere  $N_2$  oder Edelgase, vorzugsweise Helium oder Argon, umfassen.

[0039] Die genauen Verfahrensbedingungen können in Abhängigkeit von der jeweils gewählten Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Photolackzusammensetzung und damit auch von den jeweiligen Eigenschaften der darin enthaltenen Komponenten gewählt und aufeinander abgestimmt werden.

[0040] Im folgenden wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Photolackzusammensetzung anhand eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens verdeutlicht.

[0041] Auf eine Bottomresistschicht, die auf einem zu strukturierenden Substrat aufgebracht wurde, wird eine Topresistschicht aus der erfindungsgemäßen Photolackschicht aufgeschleudert. In einem nachfolgenden Heizschritt, bei dem das Lösungsmittel verdampfen kann, wird die Topresistschicht bei einer Temperatur zwischen 60 und 160°C getrocknet. Diese Temperatur wird so gewählt, dass während dieser ersten Trocknung der Thermosäuregenerator nicht zersetzt wird. Die getrocknete Topresistschicht wird anschließend unter Zuhilfenahme einer Photomaske mit Strahlung der Wellenlänge 248 nm (deep-ultra-violett) belichtet. Durch die Bestrahlung wird der Photosäuregenerator in den belichteten Bereichen photochemisch aktiviert, wodurch in der Topresistschicht ein latentes Bild der erwünschten Struktur erzeugt wird. Aufgrund der absorptionsbedingten Abschwächung der Lichtintensität entsteht die nachteilige Säureverteilung innerhalb der Topresistschicht. Im folgenden Heizschritt, dem sogenannten "Post-Exposure-Bake (PEB)", dessen Temperatur über der des ersten Trockenschrittes und im Bereich zwischen 80 bis 250°C liegt, werden in den belichteten Bereichen der Topresistschicht die funktionellen Schutzgruppen des filmbildenden Polymers durch die vom Photosäuregenerator freigesetzte Säure gespalten. Dadurch wird in diesen Bereichen die Polarität und Hydrophilie des filmbildenden Polymers erhöht und der Resist somit gegenüber dem alkalischen Entwickler löslich. Die Temperatur  $T_1$  ist dabei so gewählt, dass eine thermische Zersetzung des Thermosäuregenerators in der Topresistschicht nicht stattfindet. Anschließend wird die Topresistschicht mit einer 2,38 Gew.-%-igen wässrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung entwickelt, wobei die belichteten Bereiche der Topresistschicht gelöst und entfernt werden, die unbelichteten Bereiche hingegen zurückbleiben. Dadurch wird ein positives Reliefmuster in der Topresistschicht erzeugt. Anschließend wird die Topresistschicht einem weiteren Heizschritt bei einer Temperatur  $T_2$  unterzogen: Die Temperatur  $T_2$  liegt ebenfalls in dem Bereich zwischen 80 und 250°C, wird aber höher gewählt als die Temperatur  $T_1$ . In diesem Heizschritt wird der Thermosäurege-

nerator thermisch zersetzt und gleichzeitig die entwickelte Topresistschicht getrocknet. Die durch die Zersetzung des Thermosäuregenerators freigesetzte Säure spaltet weitere säurelabile Schutzgruppen von dem filmbildenden Polymer ab, wodurch die Polarität des Polymers innerhalb der entwickelten Topresistschicht weiter erhöht wird.

[0042] Anschließend wird die strukturierte Topresistschicht einem Aufweitungsagens, z. B. einer 1%-igen Lösung aus 1,3-Diaminobenzol, ausgesetzt und so chemisch aufgeweitet. Der Schichtdickenzuwachs auf der Maske kann dabei z. B. über die Dauer der Aufweitungsreaktion gesteuert werden.

#### Patentansprüche

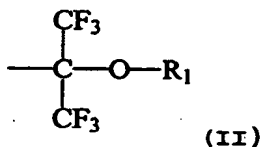
##### 1. Photolackzusammensetzung umfassend

- a) ein filmbildendes Polymer mit
  - aa) Molekülgruppen, die durch sauer katalysierte Abspaltungsreaktionen in alkalilöslche Gruppen überführt werden können,
  - ab) reaktiven Molekülgruppen, die mit einer Aufweitungskomponente unter Ausbildung einer chemischen Bindung reagieren können,
- b) einem Photosäuregenerator, der bei Belichtung mit Strahlung aus einem geeigneten Wellenlängenbereich eine Säure freisetzt, und
- c) einem Thermosäuregenerator, der unter Zufuhr ausreichender thermischer Energie eine Säure freisetzt.

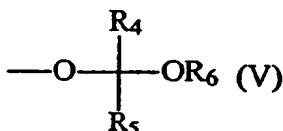
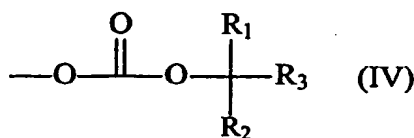
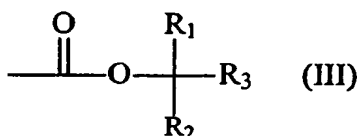
##### 2. Photolackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Molekülgruppen in dem Polymer, welche die sauer katalysierten Abspaltungsreaktionen eingehen können,

- a) Carboxylsäureester ausgewählt aus der Gruppe umfassend tert.-Alkylester, Tetrahydrofuranylester, Tetrahydropyranylester, Alkylcyclohexylester und/oder Adamantylester, oder
- b) Ethergruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend tert.-Alkylether, insbesondere tert.-Butylether, Tetrahydrofuranylether und/oder Tetrahydropyranylether, oder
- c) cyclische oder acyclische Ketale oder cyclische oder acyclische Acetale oder
- d) Butoxycarbonyloxy-Gruppen sind.

##### 3. Photolackzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Molekülgruppen in dem Polymer, welche die sauer katalysierten Abspaltungsreaktionen eingehen können, Gruppen mit der Struktur gemäß Formel II sind,



wobei  $R_1$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus tert.-Alkyl-, insbesondere tert.-Butyl-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, tert.-Butoxycarbonyloxy- oder Acetalgruppen, oder Gruppen mit der Struktur gemäß Formel III, IV oder V sind,



wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl, und vorzugsweise R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Methyl sind, und R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl, mit der Bedingung, dass nur R<sub>4</sub> oder R<sub>5</sub> Wasserstoff sein kann und R<sub>6</sub> nicht Wasserstoff ist.

4. Photolackzusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Thermosäuregenerator thermolytisch bei Temperaturen zwischen 60 und 200°C gespalten werden kann.

5. Photolackzusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Thermosäuregenerator eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Thiolaniumsalze, insbesondere Benzylthiolaniumhexafluorpropansulfat, oder der Nitrobenzylester, insbesondere 2-Nitrobenzyltosylat, ist.

6. Photolackzusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosäuregenerator durch Belichtung mit Strahlung aus dem Wellenlängenbereich zwischen 150 bis 450 nm eine Säure freisetzt.

7. Photolackzusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosäuregenerator ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Oniumverbindungen, insbesondere Diphenyliodoniumtriflat und Trisulfoniumnonasulfat, Nitrobenzylester, insbesondere 4-Nitrobenzyl-9,10-dimethoxyanthracen-2-sulfonat, Sulfone, insbesondere Phenylacetylphenylsulfon, Phosphate, insbesondere Triarylphosphate, N-Hydroxyimidsulfonate, insbesondere N-Hydroxyphthalimidmethansulfonat und/oder Diazonaphthochinone, insbesondere 1-Oxo-2-Diazonaphthochinon-5-Arylsulfonat.

8. Photolackzusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktiven Molekülgruppen, die mit einer Aufweitungskomponente reagieren können, ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Anhydrid-, Succinanhydrid-, Epoxid-, Polyurethan-, Polymethacrylat-, Polyester-, Polyether-, Amid-, Phenol- und Thioestergruppen.

9. Photolackzusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das filmbildende Polymer im Wellenlängenbereich zwischen 150 bis 450 nm eine angepasste Absorption aufweist, so dass der Photosäuregenerator photochemisch aktiviert werden kann.

10. Photolackzusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Photolackzusammensetzung ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Methoxy-2-propylacetat, Cyclopentanon, Cyclohexanon,  $\gamma$ -Butyrolacton, Ethyllactat oder Mischungen mindestens zweier dieser Lösungsmittel umfasst.

11. Photolackzusammensetzung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Photolackzusammensetzung 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, filmbildendes Polymer, 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, Photosäuregenerator, 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, Thermosäuregenerator und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 88 bis 96 Gew.-%, Lösungsmittel umfasst.

12. Verfahren zur Strukturierung einer Photolackschicht, umfassend die Schritte:

a) ein Substrat wird bereitgestellt, auf dem zumindest in Teilbereichen eine Photolackschicht aus einer Photolackzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 aufgebracht ist,

b) die Photolackschicht wird in Teilbereichen mit Licht aus dem geeigneten Wellenlängenbereich bestrahlt,

c) die Photolackschicht wird auf eine erste Temperatur T<sub>1</sub> erhitzt, bei der die durch die photolytisch erzeugte Säure katalysierte Abspaltungsreaktion erfolgt,

d) die Photolackschicht wird entwickelt,

e) die Photolackschicht wird auf eine zweite Temperatur T<sub>2</sub>, die über der ersten Temperatur T<sub>1</sub> liegt, erhitzt, wodurch der Thermosäuregenerator die Säure freisetzt, und

f) die Photolackschicht wird mit einem Aufweitungsagens, das eine Aufweitungskomponente umfasst, in Kontakt gebracht.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Temperatur T<sub>1</sub> und die zweite Temperatur T<sub>2</sub> jeweils ausgewählt ist aus dem Temperaturintervall von 80 bis 250°C.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass zum Entwickeln eine Lösung von 2,38 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid in Wasser verwendet wird.

15. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufweitungsagens über die Gasphase mit der Photolackschicht in Kontakt gebracht wird.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Photolackschicht mit einer das Aufweitungsagens umfassenden Flüssigkeit in Kontakt gebracht wird.

17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufweitungskomponente aliphatische primäre oder sekundäre Aminogruppen aufweist.

18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufweitungskomponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aromatenhaltigen Diaminen, insbesondere 1,3-Diaminomethylbenzol und 1,3-Diaminobenzol, oder kettenförmigen Dimethylsiloxanen mit endständigen Aminopropyleinheiten und 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20 Siliziumatomen pro Molekül.

19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufweitungskomponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus He-

xamethyldisilazan, Hexamethylcyclotrisilazan, Trime-  
thylsilylethylisocyanat, und/oder Dimethylsilyldime-  
thylamin.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65